

探索用离子色谱测定玄明粉中硫酸钠的含量

甘盛¹, 韩婷², 施晓光^{1*}, 吴超权¹

(1. 广西壮族自治区食品药品检验所, 南宁 530021;
2. 河北联合大学基础医学院药理教研室, 河北 唐山 053009)

[摘要] **目的:**探索玄明粉中硫酸钠含量离子色谱法的测定条件并与《中国药典》一部所载含量测定法比较。**方法:**采用 DIONEX ICS-3000 离子色谱仪、IonPac[®] ASII-HC 分离柱和 35 mmol·L⁻¹ NaOH 作为淋洗液, 流速 1.0 mL·min⁻¹, 进样量 40 μL, 选用 DIONEX ASRS[®] 300 4-mm 抑制器、电导检测器测定玄明粉样品中硫酸钠含量。**结果:**在 1.053 ~ 105.300 mg·L⁻¹, 硫酸钠浓度呈良好的线性 ($R^2 = 0.9997$), 平均回收率为 98.39%, RSD 0.26%。**结论:**方法灵敏准确、可操作性强, 比药典记载的玄明粉含量测定法简便、稳定, 为药用玄明粉的质量控制提供了另一种迅速实用的检测方法。

[关键词] 玄明粉; 硫酸钠; 中药材; 离子色谱; 含量测定; 方法比较

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)06-0158-03

Study on Determination of Sodium Sulfate Content in Natrii Sulfas Exsiccatus by Ion Chromatography

GAN Sheng¹, HAN Ting², SHI Xiao-guang^{1*}, WU Chao-quan¹

(1. Guangxi Institute for Food and Drug Control, Nanning 530021, China;
2. Ditactic and Research Room, Basic Medical College, Hebei United University, Tangshan 053009, China)

[Abstract] **Objective:** To study the condition of determination of sodium sulfate content in Natrii Sulfas Exsiccatus samples by ion chromatography and make a comparison with the assay method described in Ch. P, volume I. **Method:** The DIONEX ICS-3000 ion chromatograph was adapted and equipped with IonPacRRASII-HC analytical column, eluted by 35 mmol·L⁻¹ of NaOH solution at a flux of 1.0 mL·min⁻¹. Each injection volume was 40 μL, using DIONEX ASRS[®] 300 4-mm suppressor, connected to the conductive detector to assay the content of sodium sulfate in Natrii Sulfas Exsiccatus samples. **Result:** In the interval between 1.053 and 105.300 mg·L⁻¹, the concentration of sodium sulfate was in good linearity at R^2 of 0.9997. The mean recovery was

[收稿日期] 20111230(005)

[第一作者] 甘盛, 博士, 主管药师, 从事食品药品检验及质量安全研究, Tel: 15994436944, E-mail: gansheng@hotmail.com

[通讯作者] * 施晓光, 硕士, 主管药师, 从事食品药品检验及质量安全研究, Tel: 13517681047, E-mail: shixiaoguang2007@126.com

- [2] 全国中草药汇编编写组. 全国中草药汇编. 下册[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1978: 573.
- [3] 广西壮族自治区中医药研究所. 广西药用植物名录[M]. 南宁: 广西人民出版社, 1986: 376.
- [4] 黄泰康, 丁志遵, 等. 现代本草纲目(上卷)[M]. 北京: 中国医药出版社, 2001: 1437.
- [5] 韦建华, 甄汉深, 丘琴, 等. 匙羹藤有效成分牛蒡菜醇 A 降血糖作用研究[J]. 中国中药杂志, 2008, 33(24): 2961.
- [6] 丘琴, 甄汉深, 黄小秋, 等. HPLC 测定广西产匙羹藤叶中牛蒡菜醇 A 的含量[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(9): 136.
- [7] 丘琴, 甄汉深, 肖聪, 等. 薄层扫描法测定广西匙羹藤中牛蒡菜醇 A 的含量[J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(5): 54.
- [8] 卢汝梅, 曹敏, 韦建华, 等. 匙羹藤中牛蒡菜醇 A 提取工艺研究[J]. 中药材, 2009, 32(5): 807.

[责任编辑 顾雪竹]

98.39% with the RSD 0.26%. **Conclusion:** The method is sensitive, accurate and operational, proved to be convenient and more stable respect to the assay method described in the Chinese pharmacopeia, appropriate to the rapid control for medicinal Natrii Sulfas Exsiccatus quality.

[**Key words**] Natrii Sulfas Exsiccatus; sodium sulfate; Chinese medicinal material; ion chromatography; assay; methodological comparison

玄明粉始载于《神农本草经》,列为上品,为天然硫酸钠经加工精制而成的结晶体^[1],苦咸性寒,属盐类泻下药^[2],具有软坚泻下、清热消肿之功效,广泛用于实热积滞、大便燥结、满腹胀形、目赤肿痛、皮肤疮肿等症,外治乳痈,痔疮肿痛^[3]。

《中国药典》2010年版一部记载的玄明粉含量测定按沉淀干燥法^[4],其含量以硫酸钠(Na_2SO_4)干燥品计算。对于矿物药的仪器方法,目前比较常用有原子吸收分光光度法、电感耦合等离子体质谱法等。本文另辟蹊径,探索离子色谱法测定玄明粉中硫酸钠的含量^[5]。相比沉淀干燥法,此方法操作明显简化,受客观实验环境的制约大为降低,可为药用玄明粉的质量控制提供参考。

1 仪器与试剂

离子色谱仪^[6]: DIONEX ICS-3000, 色谱柱: IonPacRR ASII-HC 保护柱, 抑制器: DIONEX ASRSRR300 4-mm, 电导检测器, 工作站: Chromeleon; 硫酸钠标准物质来源: 国家标准物质中心, 标准编号 GBW(E)060432, 标示纯度 99.93% 实验用去离子水, 电导率 $< 1 \mu\text{s} \cdot \text{min}^{-1}$ 玄明粉样品来源: 亳州市好益生药业有限公司, 批号 110301, 110302, 110303, 110304, 110305, 110306。

2 方法与结果^[7]

2.1 色谱条件 用 $35 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液淋洗, 流速 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 柱温室温, 进样量 $40 \mu\text{L}$, 理论塔板数按硫酸钠(Na_2SO_4)不低于 5 500。

2.2 配置供试溶液 取供试品约 10 mg, 精密称定, 置 100 mL 量瓶中, 加水溶解, 超声 10 min 并稀释至刻度, 摇匀, 过滤即得。

2.3 配置标准溶液^[8] 精密称取硫酸钠标准物质 1.053 g, 加水定容至 1 000 mL, 摇匀, 作为标准储备溶液。用移液管精密转移标准储备溶液 2 mL 置 20 mL 量瓶中, 加水溶解, 并稀释至刻度, 摇匀, 成为 $105.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准溶液。

2.4 标准曲线的绘制 精取标准储备液, 加水稀释制成含硫酸钠为 0.000, 1.053, 5.265, 10.530, 26.325, 52.650, 78.975, 105.300 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 系列浓度的溶液, 仪器自动进样各 $40 \mu\text{L}$, 测定峰面积。以溶

液浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)为横坐标(X), 峰面积为纵坐标(Y), 得出线性方程 $Y = 5.624X + 1.491$ ($R^2 = 0.9997$)。

2.5 方法精密度 按此色谱条件自动进样 10.53 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸钠标准溶液 6 次, 每次均 $40 \mu\text{L}$, 测得硫酸钠峰面积的 RSD 0.93%。

2.6 方法重复性 按 2.3 项下的方法制备批号为 110301 的玄明粉供试品溶液 6 份, 在本方法色谱条件下测定, 结果硫酸钠含量平均 99.07%, RSD 0.70%。

2.7 稳定性试验 取批号为 110301 的玄明粉供试品溶液, 分别在 1, 2, 4, 8, 12, 24 h 按上述色谱条件分别进样 $40 \mu\text{L}$, 测定峰面积, 其 RSD 0.85%, 表明供试品溶液在 24 h 内稳定。

2.8 加样回收率 按 2.2 项, 精密称取已知含量为 99.3% 的药用玄明粉 6 份, 分别为 5.26, 5.14, 5.37, 5.28, 5.42, 5.30 mg, 按 2.2 项下条件配制成被加样供试溶液, 各加入硫酸钠标准储备液 5 mL, 按上述色谱条件测定其含量, 结果平均回收率为 98.39%, RSD 0.26%, 具体见表 1。

表 1 方法回收率

取样量 /mg	样品中 含量/mg	加入量 /mg	测得量 /mg	回收率 /%	平均回 收率/%	RSD /%
5.26	5.223 2	5.265	10.423 6	98.77	99.83	0.459
5.14	5.104 0	5.265	10.339 0	99.43		
5.37	5.332 4	5.265	10.574 2	99.56		
5.28	5.243 0	5.265	10.486 1	99.58		
5.42	5.382 1	5.265	10.610 8	99.31		
5.30	5.262 9	5.265	10.537 4	100.18		

2.9 玄明粉样品的测定 分别进样标准溶液和各供试品溶液各 $40 \mu\text{L}$, 按上述色谱条件测定, 样品图谱见图 1。另取各批次样品, 按《中国药典》一部记载的含量测定法测定^[9], 比较结果见表 2。

3 讨论

3.1 实际操作 药典所载的沉淀干燥法步骤较多且易受环境干扰; 而离子色谱法则操作简单, 便于控制。由表 2 可见, 离子色谱法测定所得结果比药

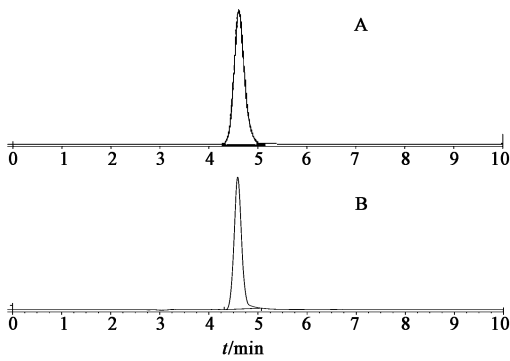


图 1 硫酸钠标准物质溶液(A)及玄明粉样品(B)溶液离子色谱

表 2 两种方法测定结果比较

玄明粉 样品批号	测定值(按 干燥品计) 离子色谱法	药典	RSD/%	
			离子	药典
110301	99.1	98.7	1.1	1.5
110302	99.0	98.9	1.9	1.7
110303	99.7	100	0.9	1.8
110304	99.5	99.5	1.0	1.5
110305	99.2	99.1	0.8	1.3
110306	99.3	99.5	0.9	1.3

典^[10]记载的沉淀干燥法 RSD 小,更为精确^[11]。

3.2 色谱柱选择 经过比较,SA/SC 以及其他几个型号的保护柱容易造成拖尾,而使用 ASII-HC 柱峰形良好,基线分离清晰,笔者认为最为理想。

3.3 淋洗液条件 OH⁻ 是强亲水性离子,容易分离对树脂亲合力不等的阴离子,产物为水,背景电导干扰小。而本实验的阳离子为 Na⁺,因此 NaOH 溶液被选作淋洗液^[12]。尝试用不同浓度的 NaOH 淋洗液进行洗脱,发现浓度过高,则背景电导增大,对实验造成干扰;浓度过低,则洗脱不完全。若流速过快,则出峰时间提前,但系统压力增大,峰面积减小;流速过慢,则出峰过于滞后。最后确定以 35 mmol·L⁻¹,流速 1 mL·min⁻¹ 的 NaOH 溶液等度淋洗^[13]。

3.4 结论 用离子色谱法测定玄明粉中硫酸钠的含量,可避免药典^[14]记述的沉淀干燥法转移步骤繁琐、受实验环境影响较大的问题,操作简单,有较好的精密度和准确性,对含有硫酸盐的中药材及其制

剂的硫酸盐含量测定具有很好的参考意义。

[参考文献]

[1] 韩刚,郭肖菲,赵会新,等.芒硝在中药组方中对大黄蒽醌类化合物溶出的影响[J].中国实验方剂学杂志,2011,17(1):72.

[2] 章宸,刘斌,郑虎占,等.痛泻要方药理作用和临床应用研究概况[J].中国实验方剂学杂志,2010,16(7):223.

[3] 周阿高,李琰,王永灵,等.中药外治法治疗褥疮的荟萃分析[J].中国实验方剂学杂志,2009,15(8):86.

[4] 国家药典委员会.中华人民共和国药典.一部[S].北京:中国医药科技出版社,2010:118.

[5] 叶开富,黄一帆,陈桂鸾.离子色谱法测定味精中硫酸盐的方法研究[J].大众科技,2009,(11):97.

[6] 袁天军,金航,王元忠,等.UAE-IC 法测定滇龙胆中 5 种阴离子[J].中国实验方剂学杂志,2011,17(12):65.

[7] 饶毅,刘玲,刘琼,等.离子色谱法测定大黄药材中二氧化硫残留量的不确定度评价[J].中国实验方剂学杂志,2011,17(22):32.

[8] 洪辉.离子色谱法标定硫酸根标准样品[J].现代科学仪器,2002(6):27.

[9] 苗爱东,李妍,杨静,等.关于 2010 年版《中国药典》一部一些问题的商榷[J].中国实验方剂学杂志,2010,16(11):224.

[10] 白晓菊.对 2015 年版《中国药典》一部成方制剂收载品种遴选的建议[J].中国实验方剂学杂志,2012,18(5):266.

[11] 秦琛.离子色谱法测定标样中硫酸根含量的测量不确定度评定[J].污染防治技术,2005,18(5):56.

[12] 范华锋,查河霞.离子色谱法测定食品中亚硫酸盐的方法探讨[J].现代科学仪器,2001,11(6):727.

[13] 孙华林.离子色谱法同时测定硫酸盐和硫酸盐化速率[J].仪器仪表与分析监测,2005(1):38.

[14] 李孝栋,侯超.2010 年版《中国药典》一部中活血化痰类中药制剂分析[J].中国实验方剂学杂志,2012,18(3):246.

[责任编辑 顾雪竹]